

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3142378号

(P3142378)

(45) 発行日 平成13年3月7日(2001.3.7)

(24) 登録日 平成12年12月22日(2000.12.22)

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

6 5 5

F I

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

6 5 5

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平4-187665

(22) 出願日 平成4年6月22日(1992.6.22)

(65) 公開番号 特開平6-9952

(43) 公開日 平成6年1月18日(1994.1.18)

審査請求日 平成11年6月4日(1999.6.4)

(73) 特許権者 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 井上 鉄司

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ

ィーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テ

ィーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

審査官 渡辺 陽子

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09K 11/06

CA (STN)

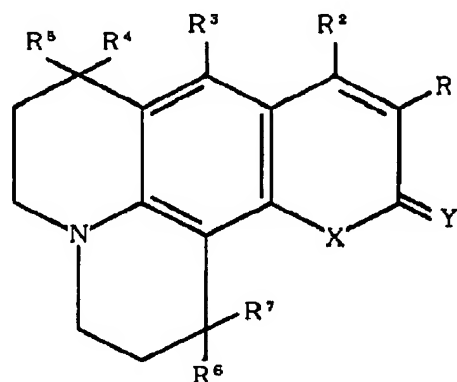
REGISTRY (STN)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1層の有機化合物層を有し、
 少なくとも1層の有機化合物層が下記化1に示される骨
 格を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL
 素子。

【化1】



(上記化1において、 $R^1 \sim R^3$ は、水素原子、シアノ
 基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、アリー
 ルカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールオキ

シ基、アルキルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基または複素環残基であり、これらのうち隣接位にあるものは互いに結合して環を形成していてもよい。また、 $R^4 \sim R^7$ は低級アルキル基である。また、XおよびYは、酸素原子、硫黄原子またはNTである。ただしTは、水素原子、アルキル基またはアリール基である。)

【請求項2】 前記化合物を含有する有機化合物層が発光層である請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 発光層がさらに少なくとも1種の蛍光性物質を含有する請求項2の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機EL（電界発光）素子に関し、詳しくは、有機化合物からなる単層もしくは積層構造薄膜に電界を印加して光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子および正孔を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（燐光、蛍光）を利用して発光する素子である。

【0003】有機EL素子の特長は、1.0V程度の低電圧で100～1000cd/m²程度の高輝度の面発光が可能であり、また、蛍光性物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】一方、有機EL素子の問題点は、寿命が短いこと信頼性が低いことであり、この原因としては、

- ① 有機化合物の物理的変化（結晶化などによる膜変化・剥離）
- ② 陰極の酸化（電子注入のため、仕事関数の低い金属（Mg、Li、Naなど）を使用している）
- ③ 発光効率が低く（～1%）、発熱量が多いこと
- ④ 有機化合物の光化学的変化・電気化学的変化などが挙げられる。

【0005】有機EL素子用化合物としては、固体状態でも強い蛍光を発生するクマリン誘導体がある。クマリン誘導体は、例えば特開平2-191694号公報、同3-792号公報などに記載されている。クマリン誘導体は青から橙までの発光が可能であるが、膜性（膜の表面性）が悪く、また、1日前後で結晶化してしまって長期間の使用に耐えないなどの問題があり、均一かつ良好で安定した高輝度の発光が得られない。結晶性の膜では、表面が荒れているために、電荷を効率的に注入することができなくなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、信頼性および発光効率の高い有機EL素子を実現することを目的と

する。

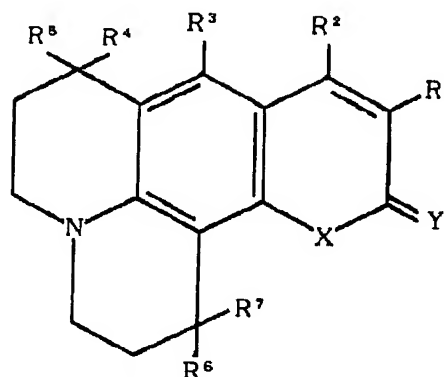
【0007】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（3）の本発明により達成される。

（1）少なくとも1層の有機化合物層を有し、少なくとも1層の有機化合物層が下記化2に示される骨格を有する化合物を含有することを特徴とする有機EL素子。

【0008】

【化2】



【0009】（上記化2において、 $R^1 \sim R^3$ は、水素原子、シアノ基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリーロキシ基、アルキルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基または複素環残基であり、これらのうち隣接位にあるものは互いに結合して環を形成していてもよい。また、 $R^4 \sim R^7$ は低級アルキル基である。また、XおよびYは、酸素原子、硫黄原子またはNTである。ただしTは、水素原子、アルキル基またはアリール基である。)

【0010】（2）前記化合物を含有する有機化合物層が発光層である上記（1）の有機EL素子。

【0011】（3）発光層がさらに少なくとも1種の蛍光性物質を含有する上記（2）の有機EL素子。

【0012】

【作用】本発明の有機EL素子は、上記化2に示される化合物を発光層や正孔注入輸送層、電子注入輸送層に用いるため、100～1000cd/m²程度、あるいはそれ以上の高輝度が安定して得られる。

【0013】また、上記化合物の薄膜はほぼアモルファス状となり膜質が良好なので、ムラがなく均一な面発光が可能である。

【0014】また、本発明のEL素子は、低電圧で効率よく発光する。

【0015】なお、本発明のEL素子の発光極大波長は、450～700nm程度である。

【0016】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。本発明の有機EL素子に用いられる化合物

(以下、本発明の化合物という)は、上記化2に示される骨格を有するクマリン誘導体である。

【0017】上記化2において、 $R^1 \sim R^3$ は、水素原子、シアノ基、カルボキシル基、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ピフェニル基、テルフェニル基等)、アリールカルボニル基(例えば、フェニルカルボニル基等)、アルキルカルボニル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基等)、アリールオキシ基(例えば、フェニルオキシ基等)、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)または複素環残基であり、これらのうち隣接位にあるものは互いに結合して環を形成していてもよい。前記アルキル基としては、炭素数が1~5のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル基が好ましい。

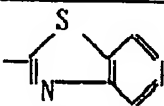
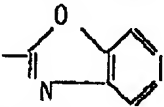
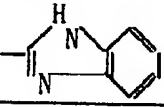
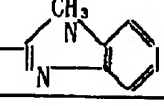


【0018】前記複素環残基としては、酸素原子、硫黄原子および窒素原子の1種以上を1~3個含むもの、例えば、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等が好ましい。また、 $R^4 \sim R^7$ は低級アルキル基であり、炭素数1~5のものが好ましく、特にメチル基またはエチル基であることが好ましい。また、XおよびYは、酸素原子、硫黄原子またはN、Tである。ただしTは、水素原子、アルキル基またはアリール基である。

【0019】なお、前記各基は、アルキルオキシ基、アルキル基、アリール基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等の置換基を有していてもよく、ハロゲン原子を有していてもよい。

【0020】具体的には、下記表1に例示される化合物が好ましい。

【0021】

【表1】

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	X	Y
101	-CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
102		H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
103		H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
104		H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
105		H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
106	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
107		H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
108	H	CF ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
109	COCH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
110	CN	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
111	CO ₂ H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
112	-CO ₂ C ₄ H ₉ (t)	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0
113		H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	0

【0022】本発明の化合物の構造は、NMR、IR、元素分析、質量分析、蛍光スペクトル分析、吸収スペクトル分析等により確認することができる。また、本発明の化合物の融点は、置換基等によっても異なるが、通常、100～350℃程度である。

【0023】本発明の化合物は、通常のクマリン誘導体合成法により製造することができ、また、市販のものを

用いてもよい。

【0024】本発明のEL素子は、少なくとも1層の有機化合物層を有し、少なくとも1層の有機化合物層が上記化2に示される化合物を含有する。本発明のEL素子の構成例を図1に示す。同図に示されるEL素子1は、基板2上に、陽極3、正孔注入輸送層4、発光層5、電子注入輸送層6、陰極7を順次有する。

【0025】発光層は、正孔および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。正孔注入輸送層は、陽極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、陰極からの電子の注入を容易にする機能および電子を輸送する機能を有するものであり、これらの層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大させて発光効率を改善する。電子注入輸送層および正孔注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入、電子輸送、正孔注入、正孔輸送の各機能の高さを考慮し、必要に応じて設けられる。例えば、発光層に用いる化合物の正孔注入輸送機能または電子注入輸送機能が高い場合には、正孔注入輸送層または電子注入輸送層を設けずに、発光層が正孔注入輸送層または電子注入輸送層を兼ねる構成とすることができる。また、場合によっては正孔注入輸送層および電子注入輸送層のいずれも設けなくてよい。

【0026】本発明の化合物は、正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層のいずれにも適用可能であるが、発光層に適用することが好ましい。本発明の化合物の発光は青色よりも長波長となるため、正孔注入輸送層や電子注入輸送層を兼ねた発光層となる。

【0027】本発明の化合物を発光層に用いる場合について説明する。この場合、発光層中には、他の蛍光性物質が含まれていてもよい。前記他の蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばクマリン、キナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。このような蛍光性物質の含有量は、本発明の化合物の5モル%以下とすることが好ましい。

【0028】また、本発明の化合物は蛍光量子収率が高いので、他の蛍光性物質を用いた発光層に本発明の化合物をドーピングすることにより発光効率を改善することができる。この場合、発光層中における本発明の化合物の含有量は、0.1~1モル%程度とすることが好ましい。なお、この場合の他の蛍光性物質としては、アルミキノリノール錯体や青色発光化合物などが好ましい。

【0029】本発明の化合物を発光層に用いる場合、正孔注入輸送層および電子注入輸送層には、通常の有機EL素子に用いられている各種有機化合物、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、正孔注入輸送層には、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体等を用いることができ、また、電子注入輸送層には、オキサジアゾール誘導体等を用いることができる。

【0030】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法に

よっても異なるが、通常、10~1000nm程度、特に50~200nmとすることが好ましい。

【0031】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、発光層の厚さと同程度とすればよい。

【0032】陰極には、仕事関数の小さい材料、例えば、Li、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらの1種以上を含む合金を用いることが好ましい。また、陰極は結晶粒が細かいことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。陰極の厚さは10~1000nm程度とすることが好ましい。

【0033】EL素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要があり、上記したように陰極の材料には制限があるので、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるように陽極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO、SnO₂、Ni、Au、Pt、Pd、ポリチオフェン、ポリピロールなどを陽極に用いることが好ましい。また、陽極の厚さは10~500nm程度とすることが好ましい。

【0034】基板材料に特に制限はないが、図示例では基板側から発光光を取り出すため、ガラスや樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。

【0035】なお、基板に不透明な材料を用いる場合には、図1に示される積層順序を逆にしてもよい。

【0036】次に、本発明のEL素子の製造方法を説明する。

【0037】陰極および陽極は、蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0038】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も低下する。

【0039】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁵Torr以下の真空度とし、蒸着速度は0.1~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。

【0040】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましいが、予め混合してから蒸着してもよい。

【0041】また、この他、溶液塗布法（スピンコート、ディップ、キャスト等）、ラングミュア・ブロッジェット（LB）法などを用いることもできる。溶液塗布法では、ポリマー等のマトリクス物質中に本発明の化合物

を分散させる構成としてもよい。

【0042】本発明のEL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、5～20V程度とされる。

【0043】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0044】＜実施例1＞下記化3に示される骨格を有し、下記表2、表3、表4にそれぞれ示される置換基を有する化合物の蒸着膜を形成し、その膜性を調べた。これらの化合物は、通常のカマリン誘導体合成法に準じて合成し、一部は市販のものを用いた。なお、膜性とは膜の結晶性を意味し、結晶粒径が0.1μmを超えている膜を結晶性の膜とし、下記基準で評価した。結果を各表に示す。

【0045】

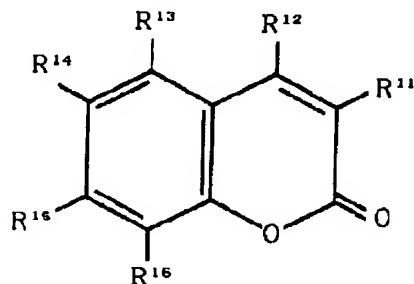
○：ほぼアモルファス状態で安定した膜

△：蒸着直後はほぼアモルファス状態であるが、数時間後に結晶化してしまう不安定な膜

×：結晶性の膜

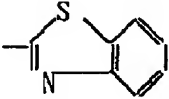
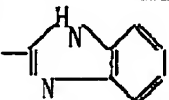
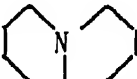




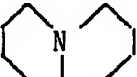


【0046】

【化3】



【0047】




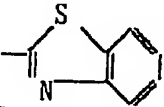
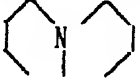

【表2】

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	膜性
201*	H	CH ₃	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	×
202*	H	CH ₃	H	H	OH	H	×
203*	H	CH ₃	H	H	NH ₂	H	×
204*	H	CF ₃	H	H	NH ₂	H	×
205*	H	CF ₃	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	×
206*	H	CH ₃	H	CH ₃	NHCH ₃	H	×
207*		H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	×
208*		H	H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	△
209*	H	CH ₃	H				×
210*			H				×
211*			H	H	N(CH ₂ CH ₃) ₂	H	×
212*	H	CF ₃	H				×
213*	-CO ₂ C ₂ H ₅	H	H				△
214*	-CO ₂ C ₄ H ₉ (t)	H	H				△
215*	-COCH ₃	H	H				△

【0048】

*) 比較例

【表3】

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	膜性
216*	CN	H	H				△
217*	-CO ₂ H	H	H				△
218*	H	CH ₃	H			H	×
219*		H	H				△
101	-CO ₂ C ₂ H ₅	H	H				○

*) 比較例

【0049】

【表4】

No.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁶	膜性
102		H	H				○
103		H	H				○
104		H	H				○
105		H	H				○
106	H	CH ₃	H				○
107			H				○
108	H	CF ₃	H				○
109	COCH ₃	H	H				○
110	CN	H	H				○
111	CO ₂ H	H	H				○
112	-CO ₂ C ₄ H ₉ (t)	H	H				○
113		H	H				○

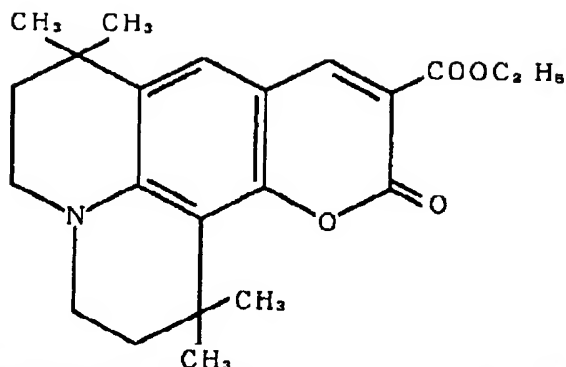
【0050】これらの表に示される結果から、上記化2に示される骨格を有するNo. 101～113以外では、膜性が不良であることがわかる。

【0051】＜実施例2＞厚さ100nmのITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、 1×10^{-6} Torrまで減圧した。

【0052】次いで、N, N'-ジフェニルージ（3-メチルフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル（TPD）を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0053】次いで、減圧状態を保ったまま、下記化4に示される化合物（上記表のNo. 101'；コダック社co umarine 314T）を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して発光層とした。

【化4】



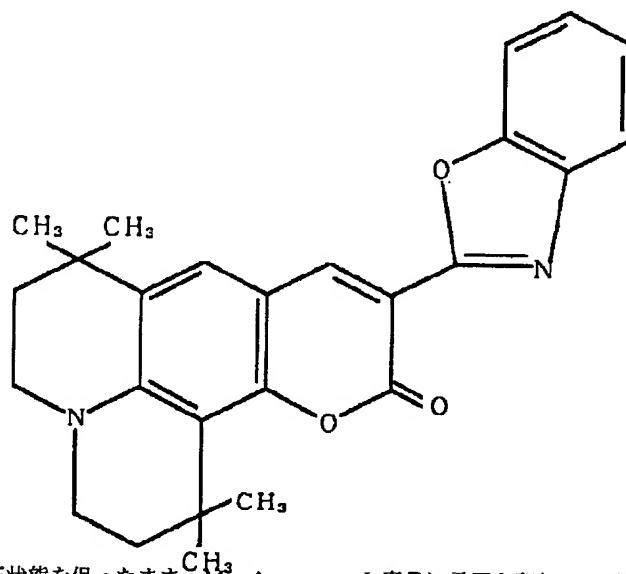
【0060】このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、 $11\text{V} \cdot 100\text{mA}/\text{cm}^2$ で $100\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 495\text{nm}$ ）の発光が確認され、この発光は10時間以上安定していた。

【0061】＜実施例4＞厚さ100nmのITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、 1×10^{-6} Torrまで減圧した。次いで、N, N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノジフェニル（3-メチルフェニル）-4,4'-ジアミノジフェニル（TPD）を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。次いで、減圧状態を保ったまま、下記化5に示される化合物（表のNo. 103）を蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して発光層とした。

【0062】
【化5】

【化5】

【0059】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg（重量比10：1）を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着して陰極とし、EL素子を得た。



L 素子に電圧を印加して電流を流したところ、 $12\text{ V} \cdot 100\text{ mA/cm}^2$ で 400 cd/m^2 の緑色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 530\text{ nm}$ ）の発光が確認され、この発光は300

時間以上安定していた。

【0064】＜実施例5＞厚さ100nmのITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、 1×10^{-6} Torrまで減圧した。次いで、上記化5に示される化合物を蒸着速度0.2nm/secで100nmの厚さに蒸着して発光層とした。さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg（重量比10：1）を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着して陰極とし、EL素子を得た。

【0065】このEL素子に電圧を印加して電流を流したところ、 $11V \cdot 100mA/cm^2$ で $150cd/m^2$ の黄色（発光極大波長 $\lambda_{max} = 550nm$ ）の発光が確認さ

れ、この発光は100時間以上安定していた。

【0066】以上の実施例から本発明の効果が明らかである。

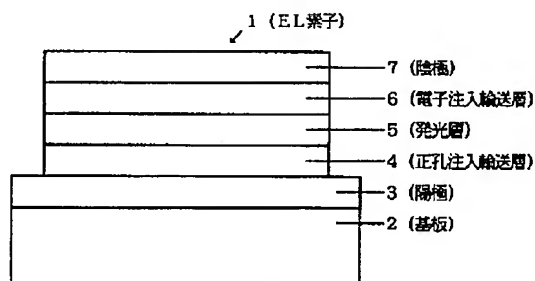
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 EL素子
- 2 基板
- 3 陽極
- 4 正孔注入輸送層
- 5 発光層
- 6 電子注入輸送層
- 7 陰極

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)